






Process for the preparation of a non crystallizing polyol syrup



Patent number: EP1095925
Publication date: 2001-05-02
Inventor: SALOME JEAN-PAUL (FR); FEREZ PATRICK (FR);
 LEFEVRE PHILIPPE (FR)
Applicant: ROQUETTE FRERES (FR)
Classification:
 - **International:** C07C31/26; C07C29/88; C07C29/141; A61K7/16;
 C07C29/76
 - **European:** A61K7/16D12; C07C29/141; C07C29/76; C07C29/88;
 C07C31/18
Application number: EP20000402952 20001025
Priority number(s): FR19990013492 19991028

Also published as:

 WO0130731 (A1)
 US6417346 (B1)
 FR2800370 (A1)
 CA2324117 (A1)
 EP1095925 (B1)

more >>

Cited documents:

 EP0711743
 JP7145090

Report a data error here

Abstract of EP1095925

Preparation of a non-crystallizable polymer syrup comprises hydrogenating a sugar syrup, caramelizing and purifying using a cationic ion exchange resin strong at below 50 degrees C, giving stability to heat and alkali. Preparation of a non-crystallizable polymer syrup comprises hydrogenating a sugar syrup, caramelizing and purifying involving at least one pass over a cationic ion exchange resin strong at below 50 degrees C. An independent claim is included for a dental paste containing the polyol syrup.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 095 925 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
02.05.2001 Bulletin 2001/18

(51) Int Cl.7: **C07C 31/26, C07C 29/88,
C07C 29/141, A61K 7/16,
C07C 29/76**

(21) Numéro de dépôt: 00402952.6

(22) Date de dépôt: 25.10.2000

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 28.10.1999 FR 9913492

(71) Demandeur: **Roquette Frères**
62136 Lestrem (FR)

(72) Inventeurs:
• **Salome, Jean-Paul**
59232 Vieux-Berquin (FR)
• **Ferez, Patrick**
62136 Lestrem (FR)
• **Lefevre, Philippe**
59400 Merville (FR)

(74) Mandataire: **Boulinguez, Didier**
Cabinet Plasseraud
84, rue d'Amsterdam
75440 Paris Cedex 09 (FR)

(54) **Procédé de préparation d'un sirop de polyols non cristallisable**

(57) L'invention concerne un procédé de préparation d'un sirop de polyols non cristallisable, stable à la chaleur et en milieu alcalin, mettant en oeuvre une étape d'hydrogénation d'un sirop de sucres et une étape de caramélisation du sirop de sucres hydrogéné, caractérisé par le fait que le sirop de sucres hydrogéné et caramélisé subit une purification sur résines échangeuses

d'ions, ladite purification comprenant au moins un passage sur résine cationique forte à une température inférieure à 50°C et choisie en fonction du taux de sucres réducteurs recherché dans le sirop de polyols non cristallisable.

Elle concerne également l'utilisation du sirop de polyols obtenu pour la préparation de pâtes dentifrices.

EP 1 095 925 A1

Description

[0001] L'invention a pour objet un nouveau procédé de préparation d'un sirop de polyols non cristallisable, stable à la chaleur et aux alcalis.

5 [0002] Elle a plus précisément trait à un nouveau procédé de préparation d'un sirop de polyols susceptible d'être utilisé dans la fabrication de lessives, de détergents, dans la formulation de sirops pharmaceutiques, de pâtes dentifrices, c'est à dire dans toute application qui nécessite une résistance en milieu alcalin et/ou à chaud face à la formation de colorations indésirables ou de composés inadaptés du point de vue de leur goût.

10 [0003] On entend par polyols les produits obtenus par hydrogénation catalytique de sucres réducteurs simples, de sucres réducteurs complexes tels que les disaccharides, oligo-saccharides et polysaccharides, ainsi que leurs mélanges, que l'on désignera par la suite par le terme " sirop de sucres ".

[0004] De façon générale, les sucres réducteurs simples que l'on destine à l'hydrogénation catalytique selon l'invention sont le glucose, le xylose, le fructose et le mannose. Les polyols obtenus sont alors le sorbitol, le xylitol et le mannitol.

15 [0005] Les disaccharides sont le plus souvent le maltose, l'isomaltulose, le maltulose, l'isomaltose et le lactose, qui conduisent par hydrogénation catalytique, au maltitol, à l'isomalt, à l'isomaltitol et au lactitol.

[0006] Par composition non cristallisable, on entend dans la présente invention les mélanges de polyols qui forment des sirops incristallisables à 20°C et à une matière sèche de 70% lorsqu'ils sont stockés dans un récipient hermétique à l'air durant un mois. A titre indicatif, la définition d'un sirop de sorbitol non cristallisable au sens de l'invention est

20 conforme à la pharmacopée européenne, 1997, paragraphe 0437.
[0007] Les sirops de sorbitol sont largement employés dans les domaines agroalimentaires, pharmaceutiques et chimiques. Dans la formulation de pâtes dentifrices et en particulier dans la fabrication de pâtes dentifrices au bicarbonate de sodium, l'utilisation de sirops de sorbitol en tant qu'humectant n'est possible que si ce dernier est stable en présence du bicarbonate de sodium, et n'engendre pas de coloration brune au stockage. En effet, cette coloration

25 apparaît par réaction du bicarbonate sur les sucres réducteurs : glucose, maltose, oligo- et polysaccharides. L'intensité de la coloration augmente avec le nombre d'unités du polysaccharide, c'est ainsi qu'une molécule de maltose engendrera plus de coloration qu'une molécule de dextrose. La coloration est également fortement accélérée par la température à laquelle est exposé le sirop. On a en effet remarqué qu'une même intensité de coloration est obtenue lors d'un stockage de 10 jours à 45°C et lors d'un stockage de 15 mois à 20°C. On préfère en outre que ces sirops soient

30 non cristallisables, afin de faciliter leur manipulation et leur transport quelles que soient les conditions climatiques et d'assurer la stabilité dans le temps des produits finis préparés à partir de tels sirops.

[0008] Les sirops de maltitol représentent également une classe importante, et sont utilisés principalement pour préparer des produits alimentaires et pharmaceutiques non cariogènes.

[0009] Les sirops de xylitol, bien que plus coûteux, connaissent un développement important en raison de leur pouvoir

35 sucrant élevé, de leurs propriétés dentaires et de leurs excellentes caractéristiques humectantes.
[0010] Il est connu que la coloration d'un sirop de polyols en présence d'alcalis est liée à la présence de sucres libres, réducteurs : glucose, maltose, oligo- et polysaccharides.

[0011] L'amélioration de la stabilité de tels sirops passe donc par l'élimination de ces sucres libres.

[0012] Plusieurs voies ont déjà été envisagées à l'échelle du laboratoire.

40 [0013] Le brevet japonais JP 51.86406 offre des perspectives d'amélioration de la pureté de sirops de sorbitol cristallisables en mettant en jeu une réduction de glucose cristallisé sous alcalinité entretenue durant toute la réaction de réduction, dans le but d'obtenir du sorbitol de grande pureté pauvre en sucres non réduits.

[0014] Toutefois, cette technique reste dépourvue d'intérêt pratique à l'échelle industrielle car elle nécessite la mise en place d'un dispositif d'alimentation, de contrôle et de régulation onéreux, et l'addition constante de tampon et de solution alcaline au cours de la réaction pénalise l'étape de purification ultérieure. Ce procédé est en outre relativement

45 polluant compte tenu des quantités importantes de réactifs utilisés. De plus, rien n'est dit sur la stabilité des sirops de sorbitol résultant dudit procédé.

[0015] Le brevet japonais JP 41.12212 fait mention d'un procédé de préparation de sorbitol de pureté maximale résistant à la chaleur et aux alcalis, qui consiste en une réduction par addition d'hydrogène à haute pression, en

50 prévoyant soit de régler la solution à pH 8 à 10 juste avant que la réaction de réduction ne s'achève, soit de porter à une température de 60 à 90°C la solution de sorbitol réduite et préalablement réglée à pH 8 à 10 au moyen d'un alcali, puis après décomposition des sucres directement réducteurs résiduels, en une séparation par filtration avec ou sans neutralisation par un acide et avec ou sans décoloration sur charbon, puis en une purification sur résine échangeuse d'ions.

55 [0016] Ce procédé, qui s'applique à une solution de sorbitol cristallisable, donne lieu à une importante formation d'impuretés du fait que les sucres réducteurs subissent un temps de traitement relativement long de l'ordre de cinq heures, et n'aboutit donc pas à une stabilité jugée suffisante.

[0017] Les brevets japonais JP 63.79844 et JP 7.145090 décrivent un procédé de préparation de polyols stables à

la chaleur et aux alcalis, qui consiste à traiter pendant une à deux heures à chaud et en milieu alcalin une solution aqueuse de polyols purifiée une première fois par traitement au noir puis sur résine échangeuse d'ions, puis à purifier une nouvelle fois la solution obtenue à 50°C, par passage sur résine échangeuse d'ions. Ce procédé s'adresse tout particulièrement à des sirops de sorbitol cristallisables, obtenus à partir de sirops de glucose de haute pureté. Or de tels sirops cristallisables ne sont pas adaptés à une utilisation notamment dans des pâtes dentifrices en raison des nombreux inconvénients qu'ils présentent. D'autre part, ce procédé s'avère particulièrement complexe du fait des multiples opérations dont il est constitué, et donc difficilement applicable à l'échelle industrielle.

[0018] Le brevet EP 0 711 743, dont la demanderesse est titulaire décrit des compositions de polyols présentant une grande stabilité chimique en milieu alcalin et une très faible réactivité.

[0019] Ces compositions, particulièrement adaptées à une utilisation en milieu basique nécessitant une absence de coloration, sont obtenues par hydrogénation catalytique de sucres réducteurs simples ou complexes, puis par stabilisation et purification du sirop stabilisé.

[0020] L'étape de stabilisation consiste à soumettre les sirops de sorbitol obtenus par hydrogénation à une oxydation, une caramélisation ou une fermentation, de manière à amener les sirops à une densité optique inférieure ou égale à 0.100 dans un test S.

[0021] La demanderesse avait en effet démontré qu'une stabilité satisfaisante ne pouvait être atteinte qu'à de faibles valeurs dans ce test, celui-ci reflétant l'aptitude des compositions à la coloration en milieu alcalin.

[0022] Cherchant à améliorer encore les performances d'un tel procédé, et dans un souci de limiter les rejets minéraux et organiques pour préserver l'environnement, la demanderesse a alors mis au point, après de longs travaux de recherche, un nouveau procédé permettant à la fois d'obtenir des sirops de polyols non cristallisables suffisamment stables en milieu alcalin, et d'offrir aisément en limitant les opérations de purification un rendement élevé et une pollution moindre, ce que ne permettaient pas d'obtenir les techniques classiques connues de l'art antérieur.

[0023] C'est ainsi que la demanderesse a trouvé qu'il convenait, afin d'obtenir des sirops de polyols non cristallisables à la chaleur et aux alcalis, de soumettre un sirop de sucres ayant subi une étape d'hydrogénation et de caramélisation, à une étape de purification sur au moins une résine cationique forte à une température inférieure à 50°C ladite température étant choisie en fonction du taux de sucres réducteurs recherché dans la composition finale.

[0024] L'invention a donc pour objet un nouveau procédé de préparation d'un sirop de sucres et une étape de purification sur résines échangeuses d'ions, ladite purification comprenant au moins un passage sur résine cationique forte à une température inférieure à 50°C ladite température étant choisie en fonction du taux de sucres réducteurs recherché dans le sirop de polyols non cristallisable.

[0025] La demanderesse a en effet démontré après de nombreux travaux l'importance de la température de travail sur le maintien de la qualité du produit lors de la purification sur résine cationique forte. En effet, la qualité de la composition après purification et en particulier son taux de sucres réducteurs final est inversement proportionnel à la température de passage sur résine cationique forte.

[0026] La purification sur résine cationique forte selon l'invention est donc conduite à une température inférieure à 50°C, choisie en fonction du taux de sucres réducteurs désiré dans la composition finale après purification. En effet, la Demanderesse a trouvé que l'on pouvait régler la température de passage sur résine en fonction d'une part du taux de sucres réducteurs atteint après caramélisation et d'autre part de la teneur en sucres réducteurs finale voulue pour le sirop de polyols purifié. Cette teneur recherchée varie en fonction des applications visées pour le sirop. Pour la préparation de pâtes dentifrices, outre la nature de l'agent alcalin présent dans la pâte, il faut notamment tenir compte de la nature des colorants utilisés pour déterminer la limite acceptable de résistance à la coloration pour le sirop de polyols. En effet, une légère coloration jaune sera plus facilement admise pour des pâtes colorées en bleu. Les arômes utilisés sont également un facteur à prendre en compte pour déterminer la limite du taux de sucres réducteurs acceptable. Ainsi, pour certaines pâtes aux bicarbonates, la limite acceptable est de 350 parties par million de sucres réducteurs (exprimée en équivalents dextrose et désignée ci-après par ppm), et pour d'autres comme celles contenant des pyrophosphates, des taux allant jusqu'à 500 ppm peuvent convenir. Ceci est également applicable pour d'autres applications pharmaceutiques, cosmétiques ou alimentaires.

[0027] Dans des conditions optimales de conduite d'une hydrogénation puis d'une caramélisation d'un sirop de polyols non cristallisable, on obtient des valeurs minimales de sucres réducteurs de l'ordre de 50 à 100 ppm. Dans ces conditions, la Demanderesse a trouvé que la température maximale à laquelle on puisse purifier un tel sirop sur résine cationique forte est de 50°C, afin d'obtenir finalement, compte tenu de l'accroissement du taux de sucres réducteurs dans les résines, une valeur inférieure ou égale à 500 ppm de sucres réducteurs considérée comme étant la limite maximale acceptable. En deçà de 50°C, on peut donc régler la température de passage sur la résine en fonction du taux de sucres réducteurs désiré dans la composition finale et du taux de sucres réducteurs initialement présents après caramélisation, comme il sera développé ultérieurement. C'est ainsi que le passage sur résine cationique forte peut être réglé avantageusement à une température inférieure ou égale à 40°C, de préférence inférieure ou égale à

30°C et plus préférentiellement encore comprise entre 20 et 30°C si l'on recherche un très faible taux de sucres réducteurs dans la composition de polyols selon l'invention.

[0028] La purification en elle-même est effectuée selon les pratiques courantes, c'est à dire qu'on opère en premier lieu à un passage sur résine cationique forte puis sur résine anionique forte, puis sur lit mixte qui est un mélange partie pour partie de ces deux résines. Il est également possible de modifier l'ordre de combinaison de ces résines.

[0029] La résine cationique forte a pour but d'éliminer les cations tels que notamment le sodium apporté par la soude utilisée lors de la caramélisation, et le nickel soluble apporté par le catalyseur d'hydrogénation.

[0030] La résine anionique forte a pour but d'éliminer les anions organiques tels que notamment le gluconate, qui est un produit de dégradation issu de l'étape de caramélisation.

[0031] L'utilisation en dernière étape d'un lit mixte permet d'optimiser la purification en palliant les éventuelles fuites d'ions qui auraient pu se produire lors des étapes précédentes.

[0032] On préfère utiliser comme échangeur de cations une résine cationique forte portant un groupement fonctionnel de type sulfonique SO₃H utilisée sous forme acide fort, telle que par exemple la résine IR 200 C commercialisée par ROHM et HAAS. En ce qui concerne la résine anionique, on préfère utiliser une résine anionique forte telle que la résine IRA 910, commercialisée par le même fabricant. Le lit mixte sera constitué d'un mélange des deux résines.

[0033] Selon un mode de réalisation avantageux du procédé conforme à l'invention, on effectue la purification sur résines à un débit correspondant à 1,5 fois le volume de la colonne de résine traversée par le sirop par heure, ceci afin d'éviter des temps de séjour trop longs dans la résine qui risquent de favoriser la dégradation de la qualité du sirop de polyols purifié.

[0034] Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé conforme à l'invention, la caramélisation est conduite dans le réacteur d'hydrogénation, sous hydrogène et sans séparation du catalyseur, par introduction d'un agent alcalin en fin de réaction d'hydrogénation, à un moment où le pH est susceptible d'être stable après ajout de cet agent alcalin sans pour cela avoir recours à un tampon.

[0035] La demanderesse a en effet trouvé après de nombreux travaux que l'étape d'hydrogénation pouvait être avantageusement combinée à une caramélisation dans le même réacteur, sans ajout de tampon, de manière à obtenir de façon économique et peu polluante après purification, une composition de polyols stable en milieu alcalin et à chaud à partir d'un sirop de sucres.

[0036] On entend par caramélisation au sens de la présente invention une dégradation alcaline des sucres réducteurs de l'hydrogénat, conduisant à la formation d'énols correspondants. Parmi les agents alcalins convenant bien à la caramélisation, on peut citer les bases fortes ou faibles. Selon un mode de réalisation préféré, l'agent alcalin utilisé pour la caramélisation est la soude.

[0037] Le sirop de sucres soumis au procédé selon l'invention peut consister notamment en sirops de glucose, de fructose, en sirops de glucose riches en maltose, ou encore en sirops de xylose.

[0038] De façon avantageuse, le sirop de sucres est constitué par 60 à 95% de dextrose, 0.1 à 20 % de maltose, le complément à 100 étant constitué de poly et oligo-saccharides, ces pourcentages étant exprimés en poids par rapport au poids sec des saccharides contenus dans ledit sirop.

[0039] L'hydrogénation catalytique est réalisée de façon connue en soi, dans un réacteur à double enveloppe, sur des catalyseurs au nickel de Raney, tout autre catalyseur d'hydrogénation des sucres pouvant convenir.

[0040] De préférence, elle est effectuée à une pression d'hydrogène comprise entre 30 et 100 bars, à une température comprise entre 120 et 150°C, et encore plus préférentiellement à une température comprise entre 130 et 150°C, ceci afin d'optimiser la vitesse d'hydrogénation tout en limitant les réactions secondaires.

[0041] De la soude est introduite dans le réacteur de manière à obtenir un pH compris entre 9 et 11, de préférence compris entre 9,5 et 11, à un moment où celui-ci est suffisamment stable pour ne pas avoir recours à une solution tampon ou pour ne pas devoir ajouter une quantité massive de soude afin de maintenir le pH à cette valeur. Ce stade est généralement atteint au bout de 1 heure 30 d'hydrogénation, dans les conditions conformes à l'invention.

[0042] Ce critère d'introduction de la soude résulte de l'étude des cinétiques d'hydrogénation et des conditions de caramélisation. Lorsque le milieu réactionnel est encore riche en sucres réducteurs libres, l'introduction de l'agent alcalin entraîne une instabilité du pH qui chute sensiblement du fait de la conversion de ces sucres réducteurs libres en acides correspondants. Ainsi, au-delà d'une teneur en sucres réducteurs d'environ 0.4%, on observe une formation trop importante d'acides et donc une chute de pH rendant inefficace l'action stabilisatrice de la caramélisation et impliquant un ajout trop important de soude. On préfère donc introduire l'agent alcalin lorsque la teneur en sucres réducteurs résiduels est inférieure à 0.2%, et plus préférentiellement encore inférieure ou égale à 0.1%.

[0043] Lorsque le pH dans le réacteur est inférieur à 9, la caramélisation est insuffisante. Lorsque celui-ci est supérieur à 11, la caramélisation est satisfaisante mais la charge ionique de l'hydrogénat devient trop importante ce qui entraîne un rejet conséquent de chlorures lors de la régénération des résines échangeuses de cations. A un pH compris entre 9,5 et 11, la demanderesse a constaté que l'excès de soude dans le milieu réactionnel était suffisant pour assurer une caramélisation complète des sucres.

[0044] Le procédé conforme à l'invention permet d'obtenir des sirops de polyols particulièrement adaptés à une

utilisation dans la préparation de produits de pH basique tels que, notamment, les pâtes dentifrices à base de bicarbonate de sodium ou de la famille des phosphates de sodium, les compositions antiacides, les mousses à raser, les crèmes épilatoires, ou pour la fabrication de produits à haute température, tout en atteignant une rentabilité inégalée à ce jour, et un niveau de rejets organiques et minéraux minimal.

5 [0045] Selon un mode de réalisation avantageux du procédé conforme à l'invention, le sirop obtenu est un sirop de sorbitol non cristallisable.

[0046] Préférentiellement, le sirop de sorbitol non cristallisable obtenu présente une teneur en sorbitol d'au moins 64% en poids, une teneur en maltitol d'au moins 6% en poids, la teneur en oligo- et polysaccharides constituant le complément à 100%, ces pourcentages étant exprimés par rapport à la matière sèche des polyols présents dans la composition.

10 [0047] Le sirop susceptible d'être obtenu selon le procédé conforme à l'invention peut ainsi être avantageusement utilisé dans la préparation de produits à pH basique, contenant des agents alcalins, ou traités ou obtenus à haute température.

[0048] L'invention a également pour objet une composition de pâte dentifrice contenant le sirop de polyols susceptible d'être obtenu selon le procédé conforme à l'invention.

15 [0049] L'invention sera illustrée à l'aide des exemples qui suivent et qui sont donnés à titre non limitatif.

Exemple 1

20 [0050] Dans un réacteur à double enveloppe d'une capacité de 20 litres, contenant du nickel de Raney en suspension, on introduit sous agitation un sirop de sucres dont la composition est la suivante :

- dextrose : 75% / sec
- maltose : 8% / sec
- 25 - maltotriose : 3.6% / sec
- DP supérieurs : 13.4% / sec

La matière sèche du milieu réactionnel est de 40% en poids, et la teneur en Nickel de Raney est de 5% en poids, exprimés par rapport au poids sec.

30 [0051] L'hydrogénation est conduite pendant 1h30 à une pression de 50 bars et une température de 140°C.

[0052] On introduit alors une solution de soude à 3% en poids pendant 15 minutes de manière à amener le pH de l'hydrogénat à une valeur de 10.8. On constate que le pH est stable, la teneur en sucres réducteurs étant inférieure à 0.4% en poids.

[0053] On poursuit l'hydrogénation pendant 20 minutes.

35 [0054] Après quoi on arrête l'agitation du réacteur, on laisse décanter pendant 15 minutes et on vidange le surnageant vers un décanteur afin de récupérer le catalyseur. Le surnageant du décanteur est ensuite filtré afin d'éliminer les dernières traces de catalyseur.

[0055] On soumet le sirop ainsi obtenu, après l'avoir refroidi à 25°C, à une purification sur résine cationique forte, puis sur résine anionique, puis sur lit mixte.

40 [0056] On soumet ensuite le sirop obtenu à un test de stabilité aux agents alcalins. Ce test, intitulé test S est décrit dans le brevet EP 711 743 dont la demanderesse est titulaire. La stabilité des compositions de polyols est d'autant plus importante que la valeur obtenue dans ce test S est basse (densité optique inférieure à 0,1).

[0057] A 5ml de sirop, on ajoute 500 mg d'hydrogénocarbonate de sodium de qualité ultrapure, et 250 mg d'une solution aqueuse à 20% d'ammoniac.

45 [0058] On mélange l'ensemble et on le chauffe pendant 2 heures au bain-marie à 100°C sans agitation.

[0059] On refroidit la solution à 20°C et on mesure la densité optique de celle-ci à une longueur d'onde de 420 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre tel que celui commercialisé par PERKIN-ELMER sous la marque Lambda 5 UV/VIS Spectrophotometer.

[0060] De la même manière, on réalise une gamme d'étalonnage en remplaçant les 5ml de sirop par 3ml d'eau pure et 2ml de solutions de glucose pur anhydre, de concentration 100, 200, 300, 400, 500, 600 et 1000 parties par million.

[0061] Ces solutions de glucose ont pour absorbance respectivement : 0.04, 0.08, 0.120, 0.160, 0.205, 0.250, 0.413.

[0062] On obtient pour le sirop obtenu conformément à la présente invention une densité optique relativement basse, de 0,04.

[0063] Ceci équivaut à un titre en glucose de 100 parties par million sur sec, ce qui est une valeur indicative d'une très grande stabilité aux alcalis.

55 [0064] Le procédé conforme à l'invention permet donc d'obtenir de façon plus économique et moins polluante que les techniques de l'art antérieur une composition de polyols non cristallisable, très stable en milieu alcalin et/ou à chaud.

Exemple 2 : Influence de la température sur la purification au moyen de résines échangeuses d'ions.

[0065] On reprend le sirop obtenu selon l'exemple 1 avant purification, que l'on divise en sept fractions.

[0066] Ces fractions sont purifiées sur résine cationique forte, respectivement à 20, 30, 35, 40, 45, 50, 52 et 60°C (fractions identifiées de A à H), puis sur résine anionique et enfin sur lit mixte.

[0067] On effectue sur chaque fraction un test S après purification et on calcule pour chaque point la différence avec le test initial (delta test S).

[0068] Les résultats sont donnés en parties par million équivalent dextrose.

TEMPERATURE DE PURIFICATION	FRACTION	Taux de sucres réducteurs après purification exprimés en ppm équivalent dextrose	Accroissement du taux de sucres réducteurs (en ppm équ. dextrose)
20°C	A	100	0
30°C	B	200	100
35°C	C	260	160
40°C	D	350	250
45°C	E	450	350
50°C	F	560	460
52°C	G	600	500
60°C	H	950	850

[0069] Ces résultats démontrent clairement l'influence de la température de travail lors de la purification sur résine cationique forte. On montre ainsi qu'il est possible d'adapter la température de la composition lors de sa purification, selon les exigences en matière de sucres réducteurs que l'application finale visée nécessite, ce qui procure au procédé selon l'invention une souplesse jusqu'alors inexistante.

Exemple 3 : formulation d'une pâte dentifrice au bicarbonate de sodium.

[0070] Une pâte dentifrice au bicarbonate de sodium est réalisée avec les produits A et F de l'exemple 2 (purifiés sur résines à 20°C et à 50°C) selon la formule suivante :

	PATE A	PATE B
	(% en poids)	
Sirop A	45.00	-
Sirop F		45.00
Bicarbonate de sodium	10.00	10.00
Silice abrasive Tixosil 73	9.00	9.00
Silice abrasive Tixosil 43	10.00	10.00
Lauryl sulfate de sodium (solution aqueuse à 30%)	5.66	5.66
Monofluorophosphate de sodium	0.80	0.80
Carboxyméthylcellulose sodique	0.70	0.70
Dioxyde de titane	0.70	0.70
Arôme menthe	1.00	1.00
Eau purifiée	qs 100.00	id
Saccharinate de sodium	0.2	0.2

[0071] Les pâtes dentifrices A et B telles qu'obtenues présentent respectivement un pH de 8,4, et de 8,7 en solution à 10%.

[0072] Après stockage de six mois à température ambiante, la couleur de la pâte A n'a pas évolué en raison de la pureté satisfaisante du produit A.

[0073] La pâte B présente par contre une couleur jaunâtre inacceptable après le même temps de stockage.

Exemple 4 : Formulation de pâtes dentifrices anti-tartre avec du pyrophosphate de sodium.

5 [0074] Une pâte dentifrice anti-tartre est réalisée avec du pyrophosphate de sodium comme agent anti-tartre, et le produit D de l'exemple 2 (purifié sur résine cationique forte à 40°C), selon la formule suivante :

Sirop D	45.00
Pyrophosphate de sodium	4.00
10 Silice abrasive TIXOSIL 73	9.00
Silice épaississante TIXOSIL 43	11.00
Saccharinate de sodium	0.20
Parahydroxybenzoate de méthyle	0.18
15 Parahydroxybenzoate de propyle	0.02
Dioxyde de titane	0.70
Carboxyméthylcellulose de sodium	0.70
Monofluorophosphate de sodium	0.76
Lauryl sulfate de sodium	5.66
20 (sol. Aqueuse à 30%)	
Arôme menthe	1.00
Eau purifiée qsp	100.00

25 [0075] Le pH final de la pâte dentifrice est de 7,8 tel quel et de 8,6 après dilution à 10%.

[0076] Après stockage de la pâte dentifrice pendant six mois à température ambiante, il n'apparaît pas de modification de sa couleur.

[0077] Le sirop D de l'exemple 2 est donc tout à fait adapté à une utilisation dans une pâte dentifrice en présence d'agent anti-tartre.

Revendications

35 1. Procédé de préparation d'un sirop de polyols non cristallisable, stable à la chaleur et en milieu alcalin, mettant en oeuvre une étape d'hydrogénation d'un sirop de sucres et une étape de caramélisation du sirop de sucres hydrogéné, caractérisé par le fait que le sirop de sucres hydrogéné et caramélisé subit une purification sur résines échangeuses d'ions, ladite purification comprenant au moins un passage sur résine cationique forte à une température inférieure à 50°C ladite température étant choisie en fonction du taux de sucres réducteurs recherché dans le sirop de polyols non cristallisable.

40 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le traitement de caramélisation est conduit dans le réacteur d'hydrogénation, sous hydrogène et sans séparation du catalyseur, par introduction de soude en fin de réaction d'hydrogénation.

45 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que l'étape de caramélisation consiste à amener le pH du sirop hydrogéné à une valeur comprise entre 9 et 11, de préférence comprise entre 9,5 et 11, lorsque ce pH est susceptible d'être stable.

50 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'étape de purification est conduite sur résine cationique forte à une température inférieure à 50°C, puis sur résine anionique et enfin sur lit mixte.

55 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la température de passage sur résine cationique forte est inférieure ou égale à 40°C, de préférence inférieure ou égale à 30°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 20 et 30°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le sirop de polyols est un sirop de sorbitol non cristallisable.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le sirop de sorbitol non cristallisable a une teneur en sorbitol d'au moins 64% en poids, une teneur en maltitol d'au moins 6 % en poids, la teneur en oligo- et polysaccharides constituant le complément à 100%, ces pourcentages étant exprimés par rapport à la matière sèche des polyols présents dans la composition.

5

8. Utilisation d'un sirop de polyols susceptible d'être obtenu selon un procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la préparation de produits à pH basique, contenant des agents alcalins, ou traités ou obtenus à haute température.

10

9. Composition de pâte dentifrice contenant le sirop de polyols susceptible d'être obtenu selon un procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 00 40 2952

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
D,A	EP 0 711 743 A (ROQUETTE FRERES) 15 mai 1996 (1996-05-15) * le document en entier *	1-4,9	C07C29/76 C07C29/88 C07C31/26 A61K7/16
D,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 09, 31 octobre 1995 (1995-10-31) & JP 07 145090 A (TOWA CHEM IND CO LTD), 6 juin 1995 (1995-06-06) * abrégé *	1-4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			C07C A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		29 janvier 2001	Bonnevalle, E
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 2952

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

29-01-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0711743 A	15-05-1996	FR 2726829 A	15-05-1996
		AT 181723 T	15-07-1999
		AU 700702 B	14-01-1999
		AU 3772795 A	16-05-1996
		BR 9505131 A	11-03-1997
		CA 2162527 A	11-05-1996
		CN 1130502 A	11-09-1996
		DE 69510520 D	05-08-1999
		DE 69510520 T	05-01-2000
		ES 2133692 T	16-09-1999
		FI 955399 A	11-05-1996
		HU 74979 A, B	28-03-1997
		JP 8228719 A	10-09-1996
		PL 311337 A	13-05-1996
		US 5773604 A	30-06-1998
		ZA 9509305 A	04-11-1996
JP 07145090 A	06-06-1995	JP 2710095 B	10-02-1998

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82